



(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :  B01J 35/04, 37/00, 32/00 // 29/00	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 95/21022  (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 10. August 1995 (10.08.95)
--	----	---

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP95/00337  (22) Internationales Anmeldedatum: 31. Januar 1995 (31.01.95)  (30) Prioritätsdaten: P 44 03 500.4 4. Februar 1994 (04.02.94) DE  (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): EMITEC GESELLSCHAFT FÜR EMISSIONSTECHNOLOGIE MBH [DE/DE]; Hauptstrasse 150, D-53797 Lohmar (DE).  (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BODE, Hans [DE/DE]; Hackenberg 77, D-42897 Remscheid (DE). PUSCH, Henry [DE/DE]; Talsperrenstrasse 68, D-42369 Wuppertal (DE).  (74) Anwalt: KAHLHÖFER, Hermann; Bardehle, Pagenberg, Dost, Altenburg, Frohwitter, Geissler & Partner, Xantener Strasse 12, D-40474 Düsseldorf (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: BR, CN, JP, KR, MX, RU, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.
--	---

(54) Title: ZEOLITH-COATABLE METALLIC FOIL

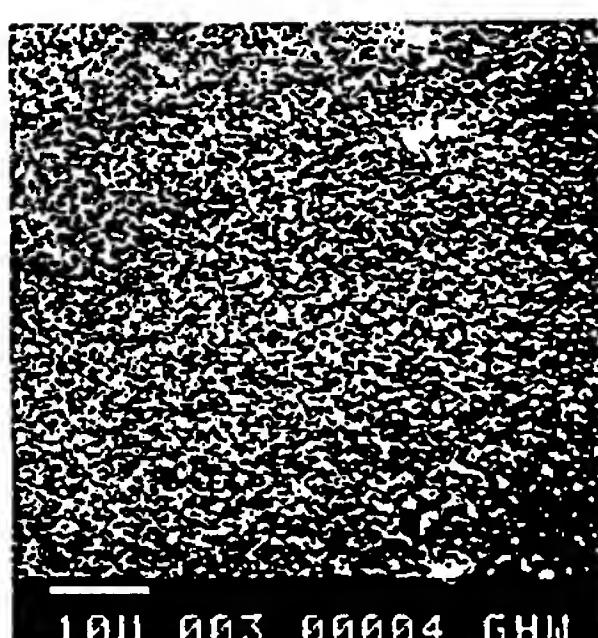
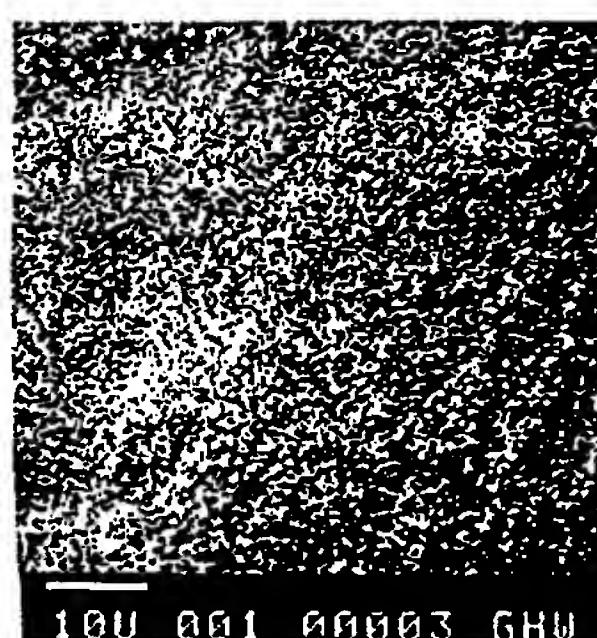
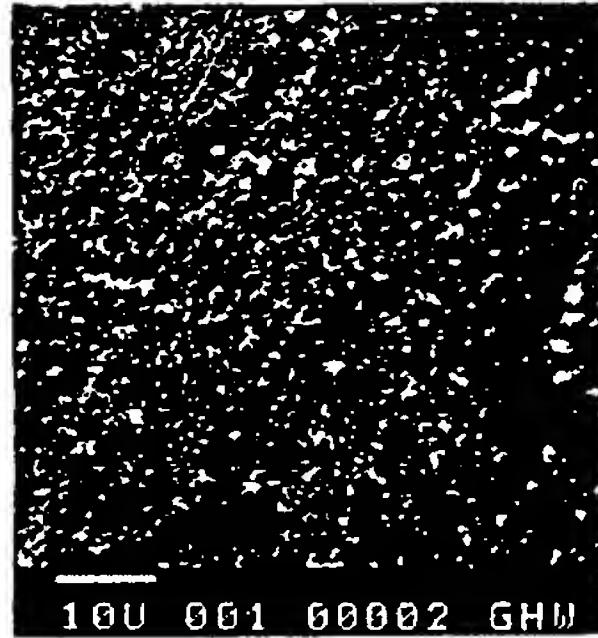
(54) Bezeichnung: MIT ZEOLITH BESCHICHTBARE METALLISCHE FOLIE

**(57) Abstract**

A process is disclosed for producing a zeolith-coated metallic foil, in particular shaped as a honeycomb. A steel foil with a chromium and/or aluminium content is oxidised to form a finely grained aluminium oxide surface layer. A ceramic washcoat that acts as a bonding layer is applied on the oxide layer, and a zeolith layer is applied on the ceramic bonding layer.

**(57) Zusammenfassung**

Verfahren zur Herstellung einer mit Zeolith beschichteten metallischen Folie insbesondere in Form eines Wabenkörpers, wobei eine Stahlfolie mit Anteilen von Chrom und/oder Aluminium wird so oxidiert, daß sich eine feinkörnige Aluminiumoxidschicht an der Oberfläche bildet; auf der Oxidschicht wird ein als Haftvermittlungsschicht dienender keramischer Washcoat aufgetragen; auf der keramischen Haftvermittlungsschicht wird eine Zeolithschicht aufgebracht.



#### **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

**Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.**

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

- 1 -

5

### Beschreibung

Mit Zeolith beschichtbare metallische Folie  
10

Die vorliegende Erfindung betrifft eine mit Zeolith beschichtbare metallische Folie sowie ein Verfahren zur Herstellung einer mit Zeolith beschichteten Folie.  
15

Zeolithe sind speziell zusammengesetzte und behandelte Keramikmaterialien, welche aufgrund ihrer Zusammensetzung und ihrer Struktur besondere Absorptionseigenschaften für bestimmte Stoffe haben. Typischerweise können Zeolithe in einem niedrigen Temperaturbereich große Mengen gasförmiger Stoffe speichern, die sie bei höherer Temperatur wieder freisetzen.  
20

Es gibt beispielsweise Konzepte, diese Eigenschaften von Zeolithen auszunutzen, um im Abgassystem eines Kraftfahrzeuges in der Kaltstartphase entstehende Kohlenwasserstoffe zu speichern, bis ein nachgeschalteter katalytischer Konverter warm genug ist, um diese Stoffe umzusetzen. Nach einer gewissen Aufheizung des Abgassystems werden die Kohlenwasserstoffe vom Zeolith abgegeben und im nachfolgenden katalytischen Konverter zu Wasser und Kohlendioxid oxidiert.  
25

Für solche und ähnliche Anwendungen werden Zeolithe, insbesondere als Beschichtungen, auf Wabenkörper aufgetragen, welche von einem Abgas durchströmt werden können. Aufgrund der keramischen Zusammensetzung  
30

- von Zeolithen wurden dabei zunächst keramische Wabenkörper als Träger eingesetzt. Es besteht jedoch auch das Bestreben, metallische Wabenkörper, z. B. aus Edelstahl, als Träger einzusetzen und mit Zeolith zu beschichten. Bei hohen thermischen Wechselbelastungen, wie sie z. B. 5 in Abgassystemen von Kraftfahrzeugen auftreten, kommt es allerdings auf eine hohe Haftfestigkeit der Beschichtung an, wobei die unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten von metallischen und keramischen Materialien zu berücksichtigen sind.
- 10 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, eine mit Zeolith beschichtbare metallische Folie zu schaffen, auf welcher sich eine Zeolithbeschichtung mit einer beliebigen Dicke haltbar befestigen läßt. Auch ein Verfahren zur Herstellung einer mit Zeolith beschichteten Folie ist Ziel der vorliegenden Erfindung. Dabei soll insbesondere die Möglichkeit 15 geschaffen werden, einen metallischen Wabenkörper nach dessen Fertigstellung vorzubehandeln und mit einem Zeolith zu beschichten.

Zur Lösung dieser Aufgabe dient eine mit Zeolith beschichtbare metallische Folie, insbesondere in Form eines Wabenkörpers, bei dem die Folie 20 aus einem Chrom und/oder Aluminium enthaltenden Stahl besteht, deren Oberfläche mit einer Oxidschicht bedeckt ist, wobei auf der Oxidschicht ein als Haftvermittlungsschicht dienender keramischer Washcoat vorhanden ist, auf dem in bekannter Weise eine Zeolithschicht aufgetragen werden kann. Eine mit Oxidschicht und Haftvermittlungsschicht ausgestattete 25 Folie bildet außen eine keramische Struktur, die in bekannter Weise wie keramische Wabenkörper mit Zeolith beschichtet werden kann, was bisher für metallische Trägerkörper und metallische Folien nicht möglich war. Dabei kann eine Zeolithschicht auch zusätzlich katalytisch aktives Material, insbesondere Edelmetalle, enthalten oder nachträglich damit 30 beladen werden, ohne daß dies Nachteile mit sich bringen würde. Solche

Kombischichten können in Abgasreinigungsanlagen sogar besonders wirksam sein.

Besonders geeignet für den vorliegenden Zweck sind Folien aus hochtemperatur-korrosionsfestem Stahl, die vorzugsweise mehr als 3,5 % Aluminium und mehr als 15 % Chrom enthalten, insbesondere etwa 5 % Aluminium und etwa 20 % Chrom. Auf solchen Stählen kann eine feinkörnige Aluminiumoxidschicht mit keinen oder nur geringen Anteilen von Chrom- und Eisenoxid hergestellt werden, wie anhand der Ausführungsbeispiele und der Zeichnungen noch näher erläutert wird. Dies ist insbesondere durch Langzeitglühen in Atmosphäre möglich. Dabei entsteht eine Oxidschicht, die eine mittlere Oberflächenrauhigkeit (Mitterrauhwert  $R_a$ ) von 2 bis 4  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise 3  $\mu\text{m}$  aufweist und deren gemittelte Rauhtiefe  $R_z$  mindestens 0,2  $\mu\text{m}$  beträgt.

15

Auf diese Oxidschicht läßt sich eine keramische Haftvermittlungsschicht auf Aluminiumoxidbasis nach einem Sol-Gel-Tauchverfahren aufbringen, die im wesentlichen  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  enthält. Eine bevorzugte Schichtdicke für die keramische Haftvermittlungsschicht ist 1 bis 5  $\mu\text{m}$ , insbesondere etwa 20 2  $\mu\text{m}$ . Diese Haftvermittlungsschicht soll dabei eine spezifische Oberfläche von 100 bis 200  $\text{m}^2/\text{g}$ , vorzugsweise etwa 180  $\text{m}^2/\text{g}$  aufweisen.

Eine wesentlicher Vorteil der vorliegenden Erfindung liegt darin, daß zunächst die Oberfläche einer metallischen Folie so vorbehandelt wird, 25 daß eine sehr gleichmäßige und feinkörnige Oxidschicht, im wesentlichen eine Aluminiumoxidschicht gebildet wird. Dabei hat sich allerdings gezeigt, daß auf dieser Schicht direkt eine Zeolithschicht nicht mit großer Haftfestigkeit aufgebracht werden kann, da Oxidschicht und Zeolithschicht zu unterschiedliche Eigenschaften und Strukturen aufweisen. Erfindungsgemäß kann hier ein keramischer Washcoat als Haftvermittlungsschicht

- dienen, wobei dieser Washcoat einerseits besonders gut an der vorbereiteten Oxidschicht haftet, andererseits aber eine größere Ähnlichkeit zu der aufzubringenden Zeolithschicht aufweist, so daß auch die Haftung der Zeolithschicht an der Haftvermittlungsschicht hohen Anforderungen genügt. Insbesondere kann die Haftvermittlungsschicht nach dem Aufbringen durch Calcinieren noch verändert werden, um die Haftungsbedingungen für die später aufzubringenden Zeolithschicht zusätzlich zu verbessern.
- 10 Wie anhand der im folgenden beschriebenen Verfahrensschritte noch verdeutlicht wird, sind die Schichtdicken und die Oberflächenbeschaffenheit sowie die Zusammensetzung der Zeolithbeschichtung von Bedeutung für die spätere Haftfestigkeit, insbesondere unter thermischen Wechselbelastungen. Eine dünne Oxidschicht bewirkt beispielsweise einen guten  
15 Wärmeübergang zwischen einer metallischen und einer keramischen Schicht.

Ein typisches Verfahren zur Herstellung einer Zeolith beschichteten metallischen Folie enthält folgenden Schritte:

- 20
- eine Stahlfolie mit Anteilen von Chrom und/oder Aluminium wird so oxidiert, daß sich eine feinkörnige Aluminiumoxidschicht an der Oberfläche bildet;
  - auf der Oxidschicht wird ein als Haftvermittlungsschicht dienender  
25 keramischer Washcoat aufgetragen;
  - auf der keramischen Haftvermittlungsschicht wird eine Zeolithschicht aufgebracht.

Ein hochtemperatur-korrosionsfester Stahl, mit beispielsweise etwa 5 %  
30 Aluminium und etwa 20 % Chrom kann durch eine mehrstündige Be-

handlung bei einer Temperatur von etwa 950°C in Atmosphäre mit einer besonders feinkörnigen Aluminiumoxidschicht versehen werden. In den Figuren 1a bis 1d ist die Oberfläche einer solchen Folie im Ausgangszustand (Fig. 1a) nach einer Glühzeit von fünf Stunden (Fig. 1b), nach 5 einer Glühzeit von 24 Stunden (Fig. 1c) und nach einer Glühzeit von 48 Stunden (Fig. 1d) bei einer Glühtemperatur von 950°C unter Normalatmosphäre dargestellt. Es entwickelt sich eine fast aus reinem Aluminiumoxid bestehende Schicht ohne wesentliche Chrom- oder Eisenanteile. Die Oberfläche wird sehr feinkörnig und weist eine mittlere Oberflächenrauhigkeit von etwa 3 µm und eine gemittelte Rauhtiefe von mindestens 10 0,2 µm auf. In einer solchen Oberfläche lässt sich ein keramischer Washcoat besonders fest verankern.

Ein solcher Washcoat auf Aluminiumoxidbasis wird vorzugsweise nach 15 einem ansich bekannten Sol-Gel-Tauchverfahren aufgebracht, wobei insbesondere ein Aluminiumoxid-Sol mit einem Feststoffanteil von etwa 10 % (Gewichtsprozent) verwendet wird. Die so aufgebrachte Haftvermittlungsschicht wird nach dem Tauchprozeß etwa drei Stunden bei einer Temperatur von 500°C bis 650°C, vorzugweise 550°C calciniert und 20 besteht im wesentlichen aus  $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Auch die Zeolithschicht kann mittels eines Sol-Gel-Tauchverfahrens aufgebracht werden, wobei es besonders günstig ist, wenn diese Schicht außer Zeolithmaterial noch 10 % bis 30 % (Massenprozent) Aluminiumoxid enthält, bevorzugt etwa 20 %. Dabei kann der Zeolith in einer NH<sub>4</sub><sup>+</sup> oder H<sup>+</sup>-Form aufgebracht werden, die in bekannter Weise durch Ionenaustausch hergestellt wird. Der aufzubringende Zeolith wird nach Vergleichmäßigung des Gemenges durch mehrstündigiges Mahlen in einer Kolloid-Mühle in eine keramische Matrix eingebunden, die vorzugsweise 25 aus einem Sol auf der Basis von Aluminiumoxid besteht.

Besonders sinnvoll ist die Anwendung des beschriebenen Verfahrens auf fertig hergestellte Wabenkörper aus Stahlfolien, wobei diese Wabenkörper aus zumindest teilweise strukturierten Folien geschichtet, gewickelt oder anderweitig verschlungen werden können. Typischerweise bestehen solche  
5 Wabenkörper aus abwechselnd angeordneten Lagen von glatten und gewellten Stahlblechen und bilden für ein Abgas durchlässige Strömungs-kanäle. Werden solche Wabenkörper nach dem Sol-Gel-Verfahren tauch-  
beschichtet, so bleiben große Mengen von Beschichtungsmaterial seitlich  
10 in den Kanälen hängen und müssen beseitigt werden. Der Stand der Technik kennt hierzu die Methode des Ausblasens mittels Preßluft, jedoch ist es schwierig auf diese Weise sehr gleichmäßige Schichtdicken zu erzielen.

Erfindungsgemäß ist es besonders vorteilhaft, überschüssiges Beschich-  
15 tungsmaterial nach dem Beschichten durch Zentrifugieren des Wabenkör-  
pers, bei dem die Strömungskanäle in radialer Richtung zur Zentrifugen-  
achse liegen sollten, zu beseitigen. Für eine besonders gleichmäßige  
Schichtdicke sollte das Zentrifugieren nacheinander in Richtung beider  
20 Stirnseiten erfolgen, wozu der Wabenkörper nach dem ersten Zentrifu-  
gurvorgang um 180° gewendet werden muß.

Während für die Haftvermittlungsschicht die einmal gewählte Schichtdicke von beispielsweise 2 µm unverändert bleibt, kann die Dicke der Zeolith-  
25 beschichtung dadurch vergrößert werden, daß der Vorgang der Beschich-  
tung mit Zeolith, nämlich Beschichten, Zentrifugieren und Calcinieren,  
zwei oder mehrfach wiederholt wird. Auf diese Weise lassen sich pro  
Beschichtungswiederholung ca. 15 µm Zeolith aufbringen.

Bevorzugt wird auf den Wabenkörper ein Zeolithanteil von mindestens  
30 30 g pro m<sup>2</sup> Trägeroberfläche aufgebracht.

Es ist selbstverständlich, daß typische Bearbeitungsschritte wie das Trocknen von aufgebrachten Beschichtungen vor dem Calcinieren auch bei der vorliegenden Erfindung zur Vermeidung von TrocknungsrisSEN und der gleichen von Vorteil sind.

5

Zur Veranschaulichung der vorliegenden Erfindung dient auch die Zeichnung, in der

Fig. 1 a bis d die unterschiedlichen Stufen beim Oxidationsprozeß  
10 einer Edelstahlfolie zeigen,

Fig. 2 den schematischen Aufbau einer erfindungsgemäß hergestellten mit Zeolith beschichteten Folie zeigt und

15 Fig. 3 einen typischen metallischen Wabenkörper im Querschnitt darstellt.

In Fig. 1, die nicht maßstabgerecht ist, ist eine Metallfolie 1 mit einer  
Oxidschicht 2, einer keramischen Haftvermittlungsschicht 3 und einer  
20 Zeolithschicht 4 versehen. Wie schematisch dargestellt ist, ist die Haftvermittlungsschicht 3 durch die Oxidschicht 2 mit einer Metallfolie 1 eher mechanisch verklammert, während die Haftung zwischen der Haftvermittlungsschicht 3 und der Zeolithschicht 4 durch deren sehr ähnliche Materialzusammensetzung und die damit verbundenen Haftungskräfte entsteht.

25

Fig. 3 zeigt einen Querschnitt durch einen typischen aus glatten und gewellten Blechen aufgebauten Wabenkörper 5, der an den Berührungsstellen der Bleche durch Lötstellen 6 verbunden ist. Auf diese Weise werden gasdurchlässige Kanäle 7 gebildet.

30

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren mit Zeolith beschichtete Wabenkörper eignen sich besonders für die Abgasreinigung bei Kraftfahrzeugen mit Verbrennungsmotoren in der Kaltstartphase.

PATENTANSPRÜCHE

5

1. Mit Zeolith beschichtbare metallische Folie, insbesondere in Form eines Wabenkörpers, mit folgenden Merkmalen:

- die Folie (1) besteht aus einem Chrom und/oder Aluminium enthaltenden Stahl;
- die Oberfläche ist mit einer Oxidschicht (2) bedeckt;
- auf der Oxidschicht (2) ist ein als Haftvermittlungsschicht (3) dienender keramischer Washcoat vorhanden;
- auf der keramischen Haftvermittlungsschicht (3) kann in bekannter Weise eine Zeolithschicht (4) aufgetragen werden.

2. Folie nach Anspruch 1,  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,  
daß die Folie (1) aus hochtemperatur-korrosionsfestem Stahl besteht,  
der vorzugsweise mehr als 3,5 % Aluminium und mehr als 15 %  
Chrom enthält, insbesondere etwa 5 % Aluminium und etwa 20 %  
Chrom.

3. Folien nach Anspruch 1 oder 2,  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,  
daß die Oxidschicht (2) eine feinkörnige Aluminiumoxidschicht mit  
keinen oder nur geringen Anteilen von Chrom- und Eisenoxid ist,  
vorzugsweise durch Langzeitglühen in Atmosphäre hergestellt.

30 4. Folie nach Anspruch 3,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,

5 daß die Oxidschicht (2) eine mittlere Oberflächenrauhigkeit (Mitterrauhwert  $R_a$ ) von 2 bis 4  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise 3  $\mu\text{m}$  aufweist und die gemittelte Rauhtiefe  $R_z$  mindestens 0,2  $\mu\text{m}$  beträgt.

5. Folie nach Anspruch 1, 2, 3 oder 4,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,

10 daß die keramische Haftvermittlungsschicht (3) auf Aluminiumoxidbasis nach einem Sol-Gel-Tauchverfahren aufgebracht ist und im wesentlichen  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  enthält.

6. Folie nach Anspruch 5,

15 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,

daß die keramische Haftvermittlungsschicht (3) eine Schichtdicke von 1 bis 5  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise etwa 2  $\mu\text{m}$  aufweist.

7. Folie nach Anspruch 5 oder 6,

20 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,

daß die keramische Haftvermittlungsschicht (3) eine spezifische Oberfläche von 100 bis 200  $\text{m}^2/\text{g}$ , vorzugsweise etwa 180  $\text{m}^2/\text{g}$  aufweist.

25 8. Folie nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,

daß die Folie (1) vor der Beschichtung zu einem Wabenkörper (5) geformt und zumindest ein Teil der dabei entstandenen Berührungsstellen (6) hartverlötet ist.

9. Verfahren zur Herstellung einer mit Zeolith (4) beschichteten metallischen Folie (1), insbesondere in Form eines Wabenkörpers (5), mit folgenden Schritten:

- 5     - eine Stahlfolie (1) mit Anteilen von Chrom und/oder Aluminium wird so oxidiert, daß sich eine feinkörnige Aluminiumoxid- schicht (2) an der Oberfläche bildet;
- 10    - auf der Oxidschicht (2) wird ein als Haftvermittlungsschicht (3) dienender keramischer Washcoat aufgetragen;
- 10    - auf der keramischen Haftvermittlungsschicht (3) wird eine Zeolithschicht (4) aufgebracht.

10. Verfahren nach Anspruch 8,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,  
15    daß die Folie (1) aus hochtemperatur-korrosionsfestem Stahl besteht, der vorzugsweise mehr als 3,5 % Aluminium und mehr als 15 % Chrom enthält, insbesondere etwa 5 % Aluminium und etwa 20 % Chrom.

20 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 oder 10,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,  
daß die Folie (1) vor der Beschichtung zu einem Wabenkörper (5) geformt und zumindest ein Teil der dabei entstehenden Berührungsstellen (6) hartverlötet wird.

25

12. Verfahren nach Anspruch 9, 10 oder 11,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,  
daß auf der Folie (1) eine feinkörnige Aluminiumoxidschicht (2) mit nur geringen Anteilen von Chrom- und Eisenoxid hergestellt wird, vorzugsweise durch Langzeitglühen in Atmosphäre.

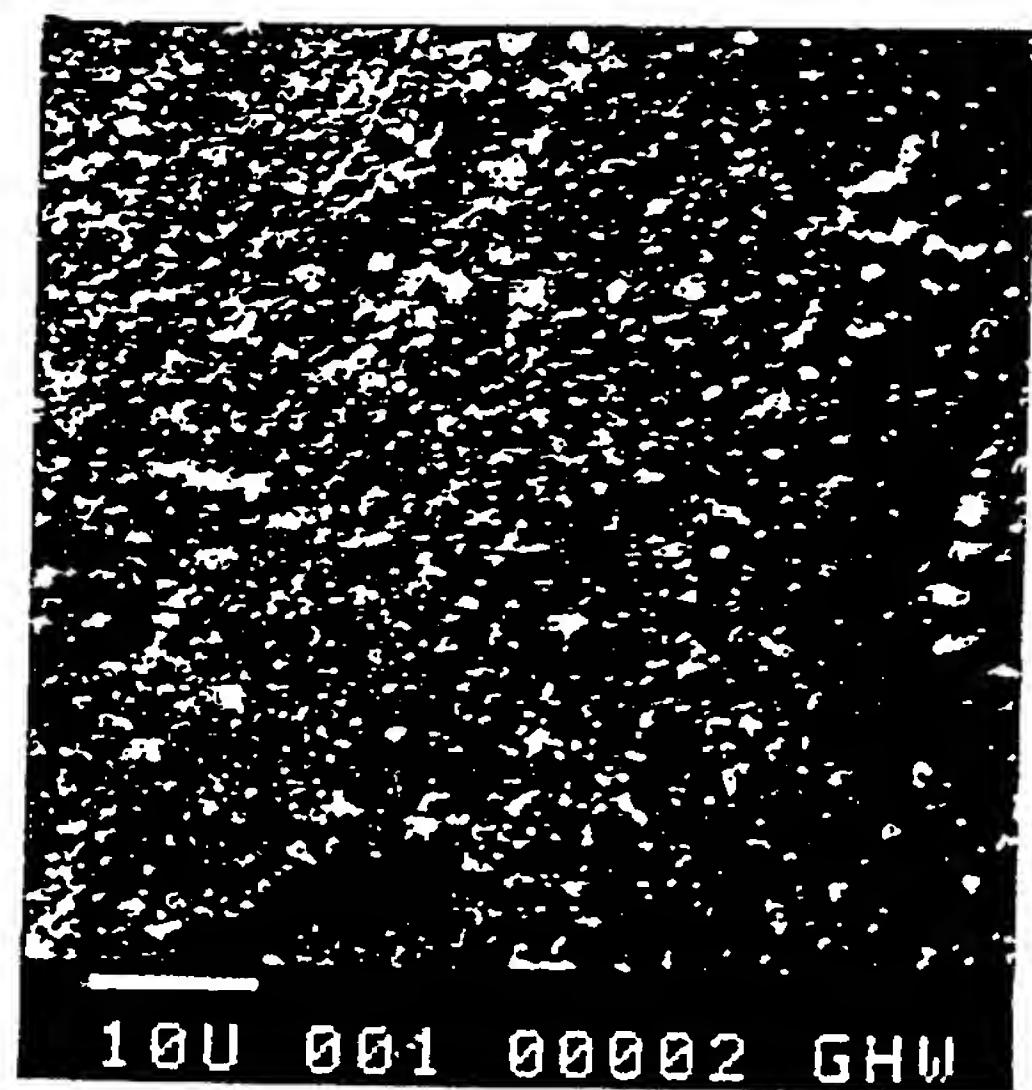
- 12 -

13. Verfahren nach Anspruch 12,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die Oxidschicht (2) durch eine mehrstündige Glühbehandlung bei  
einer Temperatur von 900 bis 1000° C, vorzugsweise 950° C, in  
5 Atmosphäre ausgebildet wird.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 13,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die keramische Haftvermittlungsschicht (3) auf Aluminiumoxidba-  
10 sis nach einem Sol-Gel-Tauchverfahren aufgebracht wird und im  
wesentlichen aus  $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  besteht.
15. Verfahren nach Anspruch 14,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die keramische Haftvermittlungsschicht (3) in Form eines Alumi-  
15 niumoxid-Sols, insbesondere mit einem Feststoffanteil von etwa 10  
%, aufgebracht wird.
16. Verfahren nach Anspruch 14 oder 15,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die keramische Haftvermittlungsschicht (3) nach dem Tauch-  
prozeß etwa drei Stunden bei einer Temperatur von 500°C bis  
650°C, vorzugsweise 550°C, calciniert wird.  
20
- 25 17. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 16,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die Zeolithschicht (4) mittels eines Sol-Gel-Tauchverfahrens  
aufgebracht wird und außer Zeolithmaterial 10 % bis 30 % (Mas-  
senprozent) Aluminiumoxid enthält, vorzugsweise etwa 20 %.

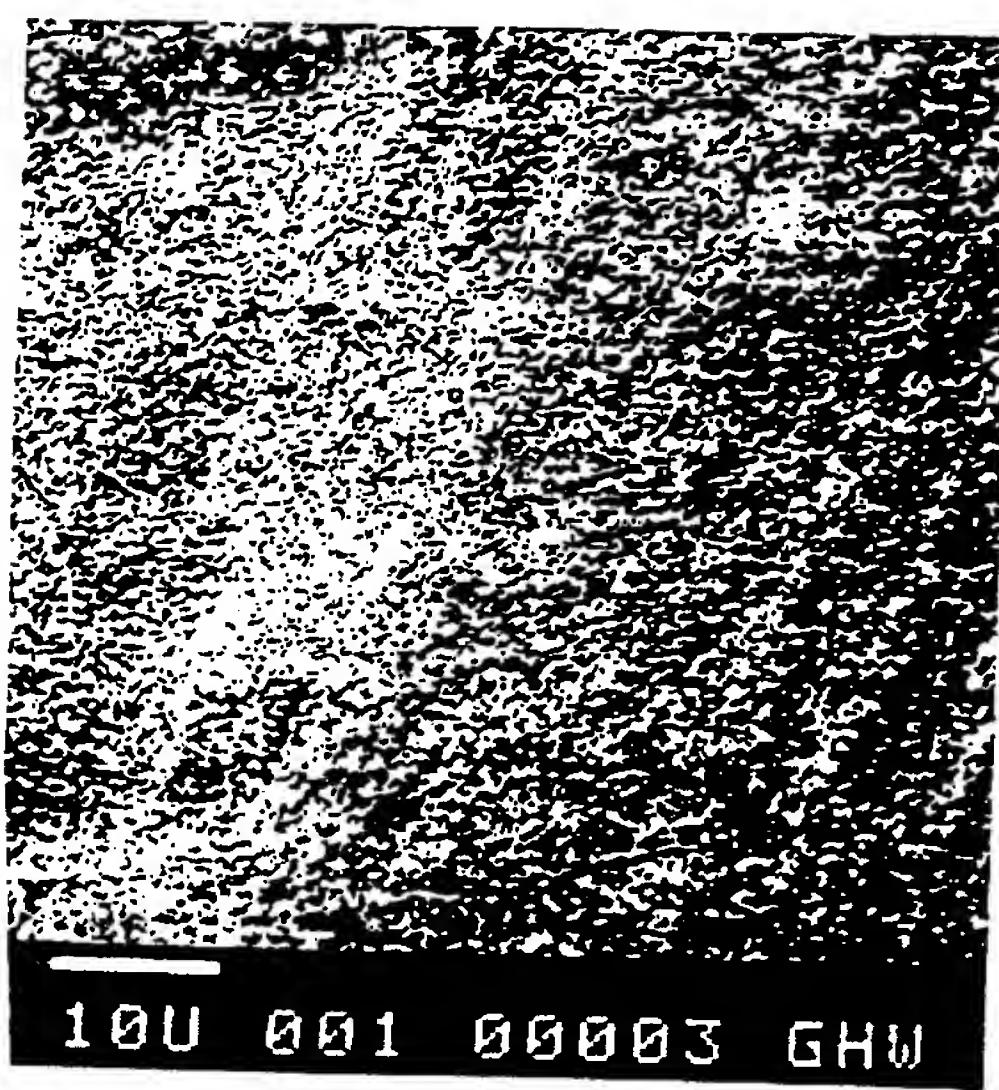
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 17,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß nach einer Tauchbeschichtung des Wabenkörpers (5) mit einer  
Haftvermittlungsschicht (3) und/oder einer Zeolithschicht (4) in  
desen Zellen (7) vorhandene überschüssige Mengen an Beschich-  
tungsmaterial durch Zentrifugieren des Wabenkörpers (5) entfernt  
werden.
19. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 18,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß der Zeolith (4) in einer  $\text{NH}_4^+$  oder  $\text{H}^+$ -Form aufgebracht wird,  
die in bekannter Weise durch Ionenaustausch hergestellt werden  
kann.
20. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 19,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß der aufzubringende Zeolith (4) durch mehrstündigiges Mahlen in  
einer Kolloid-Mühle in eine keramische Matrix eingebunden wird,  
die vorzugsweise aus einem Sol auf der Basis von Aluminiumoxid  
besteht.
21. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 20,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß auf den Wabenkörper ein Zeolithanteil von mindestens 30 g pro  
 $\text{m}^2$  Trägeroberfläche aufgebracht wird.



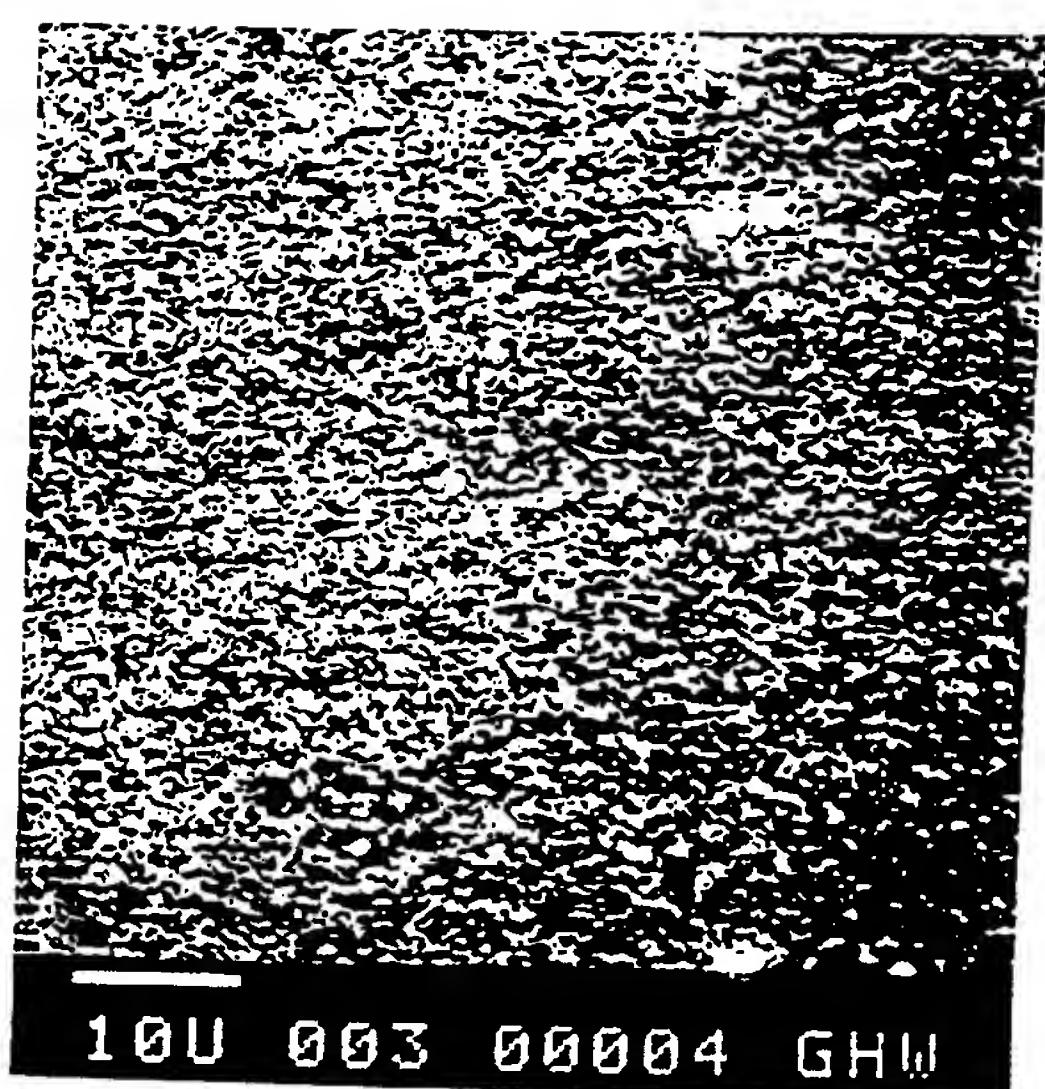
a



b



c



d

Fig. 1

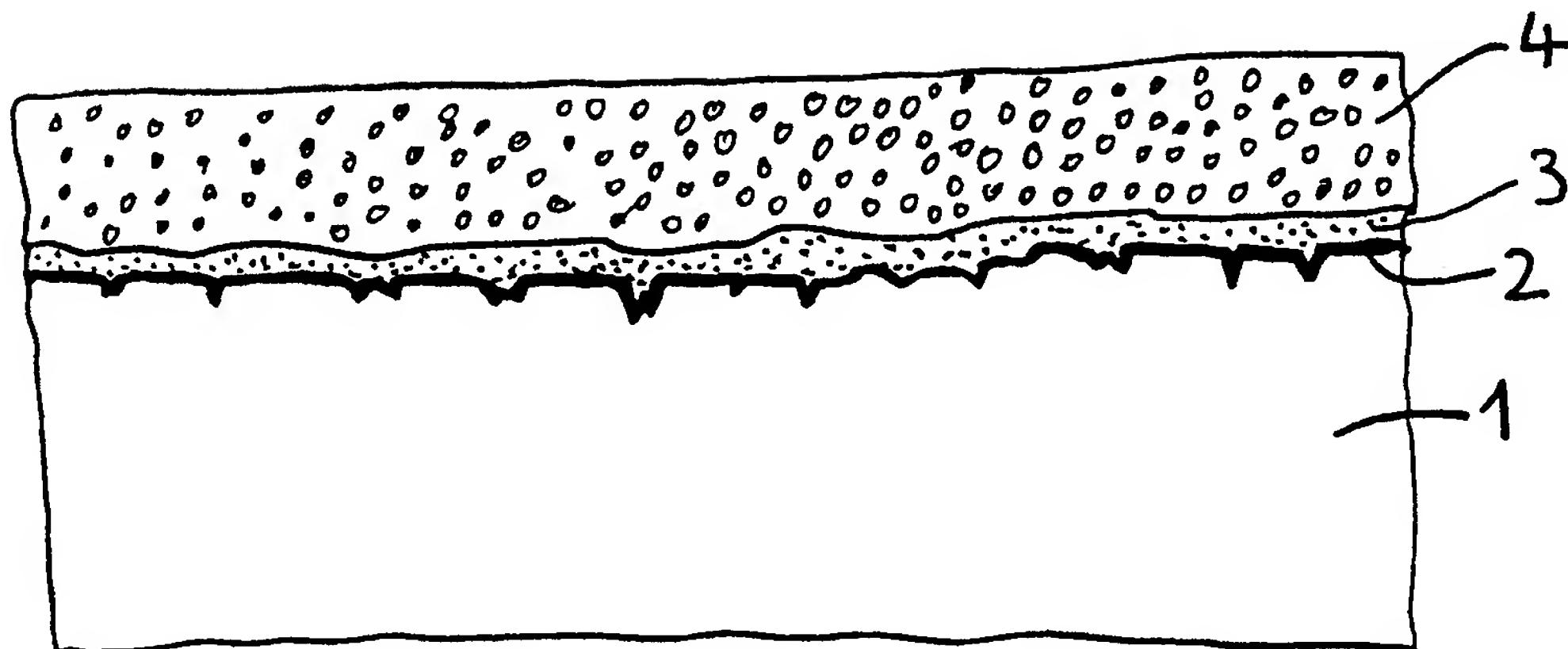


Fig. 2

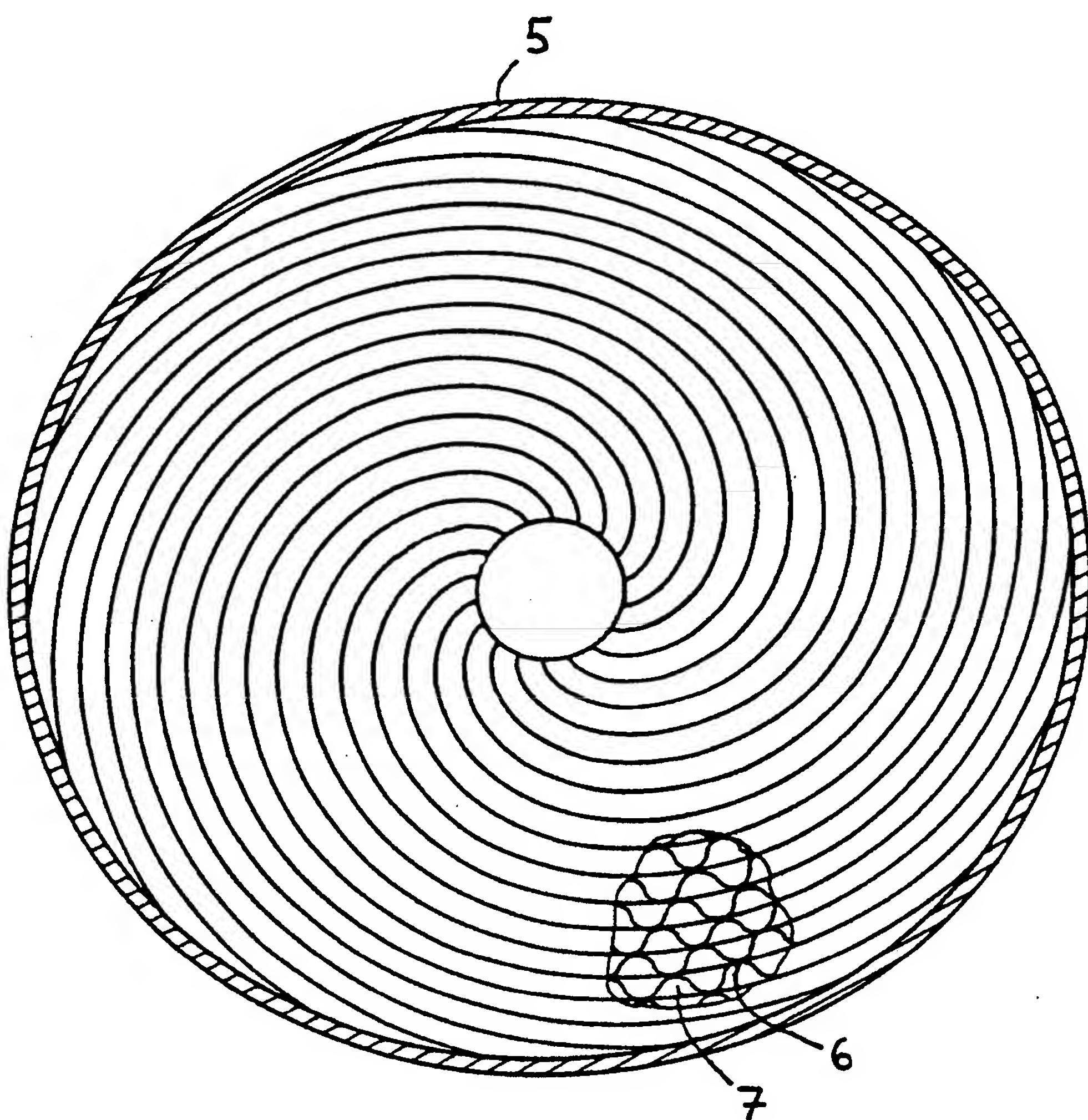


Fig. 3

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/EP 95/00337

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC6: B01J 35/04, B01J 37/00, B01J 32/00 // B01J 29/00  
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC6: B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPOQUE

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US, A, 4293447 (HIDEYA INABA ET AL), 6 October 1981 (06.10.81), Column 2, Line 28 - Line 59, abstract --	1,17,21
A	EP, A2, 0036938 (HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT), 7 October 1981 (07.10.81) --	1-4, 9-10
A	GB, A, 1531134 (UNITED KINGDOM ATOMIC ENERGY AUTHORITY), 2 August 1976 (02.08.76), abstract --	1,2,8,12,13
A	EP, A1, 0592667 (NIPPON STEEL CORPORATION), 20 April 1994 (20.04.94), abstract --	1,2
A	EP, A1, 0232793 (NIPPON STEEL CORPORATION), 19 August 1987 (19.08.87), Column 3, Line 23 - Column 4, Line 5, Abstract --	1-3

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search

29 May 1995 (29.05.95)

Date of mailing of the international search report

21.06.95

Name and mailing address of the ISA/

Authorized officer

Faxsimile No.

Telephone No.

SA 103826

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

03/05/95

International application No.

PCT/EP 95/00337

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A- 4293447	06/10/81	BE-A,A- 877181 CA-A- 1133456 DE-A,C,C 2927246 FR-A,B- 2433976 GB-A,B- 2026336 JP-A- 55008874 NL-A- 7904503	15/10/79 12/10/82 07/02/80 21/03/80 06/02/80 22/01/80 08/01/80
EP-A2- 0036938	07/10/81	AT-T- 3953 CA-A- 1142502 DE-A- 3010950 JP-A- 56147634	15/07/83 08/03/83 01/10/81 16/11/81
GB-A- 1531134	02/08/76	DE-A,C,C 2636672 FR-A,B- 2321346 JP-C- 1253404 JP-A- 52026360 JP-B- 59032183 SE-B,C- 423041 SE-A- 7609233 US-A- 4098722	03/03/77 18/03/77 26/02/85 26/02/77 07/08/84 13/04/82 21/02/77 04/07/78
EP-A1- 0592667	20/04/94	NONE	
EP-A1- 0232793	19/08/87	US-A- 4784984 JP-A- 1099647	15/11/88 18/04/89

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internazionale Aktenzeichen	PCT/EP 95/00337
-----------------------------	-----------------

## A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPC6: B01J 35/04, B01J 37/00, B01J 32/00 // B01J 29/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPC6: B01J

Recherche, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPOQUE

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US, A, 4293447 (HIDEYA INABA ET AL), 6 Oktober 1981 (06.10.81), Spalte 2, Zeile 28 - Zeile 59, Zusammenfassung --	1,17,21
A	EP, A2, 0036938 (HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT), 7 Oktober 1981 (07.10.81) --	1-4,9-10
A	GB, A, 1531134 (UNITED KINGDOM ATOMIC ENERGY AUTHORITY), 2 August 1976 (02.08.76), Zusammenfassung --	1,2,8,12,13
A	EP, A1, 0592667 (NIPPON STEEL CORPORATION), 20 April 1994 (20.04.94), Zusammenfassung --	1,2

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen.

Siehe Anhang Patentsfamilie.

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:
- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "B" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann obhutigend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentsfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

29 Mai 1995

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

21.06.95

Nahme und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.O. 5813 Potsdam 2  
NL-2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Igor Schaber

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 95/00337

## C (Fortsetzung). ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP, A1, 0232793 (NIPPON STEEL CORPORATION), 19 August 1987 (19.08.87), Spalte 3, Zeile 23 - Spalte 4, Zeile 5, Zusammenfassung  --- -----	1-3

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentsfamilie gehören  
03/05/95

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 95/00337

Im Recherchenbericht angefertigtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentsfamilie		Datum der Veröffentlichung
US-A- 4293447	06/10/81	BE-A,A-	877181	15/10/79
		CA-A-	1133456	12/10/82
		DE-A,C,C	2927246	07/02/80
		FR-A,B-	2433976	21/03/80
		GB-A,B-	2026336	06/02/80
		JP-A-	55008874	22/01/80
		NL-A-	7904503	08/01/80
EP-A2- 0036938	07/10/81	AT-T-	3953	15/07/83
		CA-A-	1142502	08/03/83
		DE-A-	3010950	01/10/81
		JP-A-	56147634	16/11/81
GB-A- 1531134	02/08/76	DE-A,C,C	2636672	03/03/77
		FR-A,B-	2321346	18/03/77
		JP-C-	1253404	26/02/85
		JP-A-	52026360	26/02/77
		JP-B-	59032183	07/08/84
		SE-B,C-	423041	13/04/82
		SE-A-	7609233	21/02/77
		US-A-	4098722	04/07/78
EP-A1- 0592667	20/04/94	KEINE		
EP-A1- 0232793	19/08/87	US-A-	4784984	15/11/88
		JP-A-	1099647	18/04/89